

## NOȚIUNI DE ELECTROCHIMIE

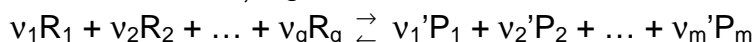
### A. Echilibre în soluții de electroliti

#### A.1. Noțiuni generale privind echilibrul chimic

Reacțiile chimice se produc, în general, cu o anumită variație de energie. Mărimea ce caracterizează, din punct de vedere energetic, modul de desfășurare a unei reacții chimice este **variația de entalpie liberă**:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

Atunci când  $\Delta G \approx 0$ , reacțiile se pot desfășura atât într-un sens, cât și în celălalt. Considerăm reacția generală:



în care:  $R_i$  – reactanți ( $i = 1 \div n$ );

$P_j$  – produși de reacție ( $j = 1 \div m$ );

$v_i$  – coeficientul stoechiometric al reactantului  $i$ ;

$v_j$  – coeficientul stoechiometric al produsului de reacție  $j$ .

La început are loc doar reacția directă, a cărei viteză este:

$$v_{\text{directa}} = k_{\text{directa}} \cdot [R_1]^{v_1} \cdot [R_2]^{v_2} \cdot \dots \cdot [R_q]^{v_q}$$

Pe măsură ce reacția avansează, se formează produșii de reacție și începe și reacția inversă, a cărei viteză este:

$$v_{\text{inversa}} = k_{\text{inversa}} \cdot [P_1]^{v_1'} \cdot [P_2]^{v_2'} \cdot \dots \cdot [P_m]^{v_m'}$$

În timp, viteza reacției directe scade, ca urmare a reducerii concentrației reactanților prin consumarea lor în reacție; în același timp, viteza reacției inverse crește, datorită creșterii concentrației produșilor de reacție, în urma formării acestora prin reacția directă. La un moment dat vitezele celor două procese devin egale:

$$v_{\text{directa}} = v_{\text{inversa}}$$

ceea ce conduce la relația:

$$k_{\text{directa}} \cdot [R_1]^{v_1} \cdot [R_2]^{v_2} \cdot \dots \cdot [R_q]^{v_q} = k_{\text{inversa}} \cdot [P_1]^{v_1'} \cdot [P_2]^{v_2'} \cdot \dots \cdot [P_m]^{v_m'}$$

din care se obține:

$$\frac{k_{\text{directa}}}{k_{\text{inversa}}} = \frac{[P_1]^{v_1'} \cdot [P_2]^{v_2'} \cdot \dots \cdot [P_m]^{v_m'}}{[R_1]^{v_1} \cdot [R_2]^{v_2} \cdot \dots \cdot [R_q]^{v_q}} = K = \text{const.}$$

unde:  $K$  – constantă de echilibru.

Această relație reprezintă **legea acțiunii maselor Guldberg – Waage**:

„Produsul concentrațiilor substanțelor rezultate din reacție, luate la puterea coeficienților lor stoechiometrici, raportat la produsul concentrațiilor reactanților luate la puterea coeficienților lor stoechiometrici, pentru anumite condiții de presiune și temperatură, este o constantă.”

În cazul în care reacțiile au loc în fază gazoasă, legea Guldberg – Waage se poate exprima și cu ajutorul presiunilor parțiale:

$$K_p = \frac{p_{P_1}^{v_1'} \cdot p_{P_2}^{v_2'} \cdot \dots \cdot p_{P_m}^{v_m'}}{p_{R_1}^{v_1} \cdot p_{R_2}^{v_2} \cdot \dots \cdot p_{R_q}^{v_q}}$$

în care:  $p_{R_i}$  – presiunea parțială a reactantului  $i$ ;

$p_{P_j}$  – presiunea parțială a produsului de reacție  $j$ ;

sau al fracțiilor molare:

$$K_X = \frac{X_{P_1}^{v_1'} \cdot X_{P_2}^{v_2'} \cdot \dots \cdot X_{P_m}^{v_m'}}{X_{R_1}^{v_1} \cdot X_{R_2}^{v_2} \cdot \dots \cdot X_{R_q}^{v_q}}$$

cu notațiile:  $X_{R_i}$  – fracția molară a reactantului  $i$ ;

$X_{P_j}$  – fracția molară a produsului de reacție  $j$ .

Echilibrul chimic poate fi influențat de o serie de factori:

- concentrație;
- presiune;
- temperatură.

Modul în care acești factori influențează echilibrul chimic, respectiv sensul de deplasare a echilibrului chimic sub influența factorilor exteriori, este dat de **principiul lui Le Châtelier – Braun**:

„Dacă asupra unui sistem aflat la echilibru se exercită o constrângere, echilibrul se va deplasa în sensul diminuării acelei constrângeri.”

De exemplu, dacă în cazul unui echilibru chimic se mărește concentrația unuia dintre participanți, echilibrul se va deplasa în sensul consumării aceluia participant, astfel încât constanta de echilibru să se mențină constantă. Dacă, de exemplu, într-un proces de echilibru se scade temperatura printr-un procedeu oarecare, echilibrul se va deplasa în sensul desfășurării procesului exoterm, în cursul căruia se produce căldură ce determină creșterea temperaturii până la valoarea inițială.

#### A.2. Disociația electrolitică

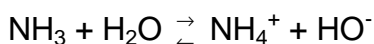
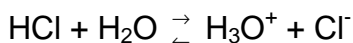
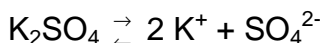
Substanțele ale căror soluții conduc curentul electric se numesc **electroliti**, iar substanțele ale căror soluții nu conduc curentul electric – **neelectroliti**.

Prima explicație a acestui fenomen a fost dată de **Arrhenius**, în perioada 1883-1887. Acesta a observat că soluțiile de electroliti se abat foarte mult de la legile soluțiilor ideale diluate (*presiune osmotică, denivelare crioscopică, denivelare ebullioscopică* etc.). Pentru a explica această comportare, el a considerat că în soluție se găsesc mai multe particule decât numărul de molecule dizolvate și numărul de molecule de solvent.

Bazându-se pe experiențele de electroliză, Arrhenius a arătat că, la dizolvarea substanțelor ionice sau polare într-un solvent puternic polar (precum apa), aceste substanțe ionizează. Moleculele disociază în perechi de ioni de semn contrar.

Fenomenul disocierii unui electrolit în ioni pozitivi și negativi se numește **disociație electrolitică**. *Procesul este spontan, având loc la contactul cu moleculele de solvent, și reversibil.*

Astfel de procese de disociație electrolitică sunt:



Solvenții pot fi polari (asemănători apei) și nepolari. Solvenții polari au acțiune disociantă (ionizantă) asupra sărurilor, acizilor, bazelor sau, chiar, asupra unor substanțe cu legături covalente polare. Substanțele pot disocia într-o măsură diferită, în funcție de natura solventului.

Arrhenius a numit „**substanțe active**” substanțele care ionizează, iar pe cele care nu ionizează le-a numit „**substanțe inactive**”. La diluarea unei soluții, un număr

din ce în ce mai mare de molecule „inactive” devin „active”. La diluție infinită, toate moleculele sunt disociate.

Pentru a descrie cantitativ disocierea electrolitică, Arrhenius introduce noțiunea de **grad de disociere (ionizare)**  $\alpha$ . Gradul de disociere reprezintă *raportul dintre numărul moleculelor disociate și numărul total de molecule dizolvate*:

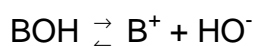
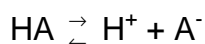
$$\alpha = \frac{\text{numarul de molecule disociate}}{\text{numarul de molecule dizolvate}}, \quad 0 \leq \alpha \leq 1$$

În funcție de gradul de ionizare, electrolizii pot fi:

- electrolizi foarte tari ( $\alpha \rightarrow 1$ );
- electrolizi tari ( $0,5 < \alpha < 1$ );
- electrolizi medii ( $0,03 < \alpha < 0,5$ );
- electrolizi slabi ( $0,005 < \alpha < 0,03$ );
- electrolizi foarte slabi ( $\alpha < 0,005$ ).

În cazul electrolizilor tari, gradul de ionizare ar trebui să fie unitar, dar, din cauza interacțiunilor dintre solvent și ionii respectivi, există un grad aparent de ionizare subunitar, ce se determină conductometric.

În cazul electrolizilor slabi, pe lângă molecule ionizate există și molecule neionizate:



unde: **HA** – acid slab;

**BOH** – bază slabă.

Pentru a se putea aplica soluțiilor de electrolizi legile soluțiilor diluate ideale, s-a introdus **coeficientul izotonic**:

$$i = \frac{\Pi}{\Pi'} = \frac{t_c}{t_c'} = \frac{t_f}{t_f'}$$

în care:  $\Pi$  - presiunea osmotică a unei soluții de electrolit;

$\Pi'$  – presiunea osmotică a unei soluții de neelectrolit care conține același număr de molecule de substanță dizolvată ca și soluția de electrolit;

$t_c$  – temperatura de congelare (topire) a unei soluții de electrolit;

$t_c'$  – temperatura de congelare (topire) a unei soluții de neelectrolit care conține același număr de molecule de substanță dizolvată ca și soluția de electrolit;

$t_f$  – temperatura de fierbere a unei soluții de electrolit;

$t_f'$  – temperatura de fierbere a unei soluții de neelectrolit care conține același număr de molecule de substanță dizolvată ca și soluția de electrolit.

Coeficientul izotonic este determinat de numărul total de particule:

$$i = 1 - \alpha + n \cdot \alpha$$

unde: 1 – numărul inițial de molecule dizolvate;

$\alpha$  – numărul de molecule ionizate;

$n$  – numărul de ioni formați dintr-o moleculă;

$(n \cdot \alpha)$  – numărul de ioni formați prin disociere.

Din această relație rezultă, pentru gradul de ionizare, formula:

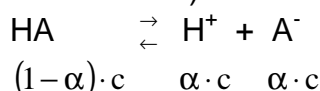
$$\alpha = \frac{i - 1}{n - 1}$$

### A.3. Calculul gradului de disociere pentru electrolizi slabi

Considerăm că electrolitul slab este un acid slab sau o bază slabă.

### A.3.a) Calculul gradului de disociere al unui acid slab

Disocierea acidului slab are loc conform următoarei ecuații (sub care sunt menționate concentrațiile speciilor participante la procesul chimic în momentul atingerii echilibrului chimic):



Constanta de ionizare a acidului se scrie:

$$K_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1-\alpha}$$

Din această relație se poate obține o ecuație de gradul al doilea în  $\alpha$ :

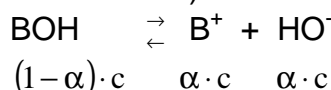
$$\alpha^2 \cdot c + K_{\text{HA}} \cdot \alpha - K_{\text{HA}} = 0$$

a cărei soluție este:

$$\alpha = -\frac{K_{\text{HA}}}{2c} + \frac{1}{2c} \cdot \sqrt{K_{\text{HA}}^2 + 4K_{\text{HA}} \cdot c}$$

### A.3.b) Calculul gradului de disociere al unei baze slabe

Disocierea bazei slabe are loc conform următoarei ecuații (sub care sunt menționate concentrațiile speciilor participante la procesul chimic în momentul atingerii echilibrului chimic):



Constanta de ionizare a bazei se scrie:

$$K_{\text{BOH}} = \frac{[\text{B}^+] \cdot [\text{HO}^-]}{[\text{BOH}]} = \frac{\alpha^2 \cdot c}{1-\alpha}$$

Din această relație se poate obține o ecuație de gradul al doilea în  $\alpha$ :

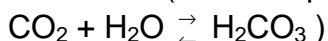
$$\alpha^2 \cdot c + K_{\text{BOH}} \cdot \alpha - K_{\text{BOH}} = 0$$

a cărei soluție este:

$$\alpha = -\frac{K_{\text{BOH}}}{2c} + \frac{1}{2c} \cdot \sqrt{K_{\text{BOH}}^2 + 4K_{\text{BOH}} \cdot c}$$

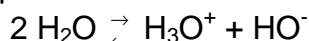
### A.4. Disocierea electrolitică a apei. Noțiunea de pH

Apa naturală conduce curentul electric datorită sărurilor dizolvate în ea, a dioxidului de carbon (care cu apa formează acid carbonic:



sau a altor electroliți solubilizați.

Apa chimic pură, corespunzătoare formulei chimice  $\text{H}_2\text{O}$ , conduce extrem de slab curentul electric. Pentru a explica conductibilitatea electrică trebuie să admitem că apa ionizează:



sau, simplificat:



Gradul de ionizare după tipul acid este egal cu gradul de ionizare după tipul bazic:

$$[\text{H}^+] = [\text{HO}^-]$$

Constanta de echilibru pentru procesul anterior se poate scrie:

$$K = \frac{[H^+] \cdot [HO^-]}{[H_2O]}$$

Întrucât numărul moleculelor de apă care ionizează este foarte mic comparativ cu concentrația molară a apei:

$$[H_2O] = \frac{m_d}{M \cdot V_s} = \frac{1000}{18 \cdot 1} = 55,6 \text{ M}$$

se poate considera că în procesul de ionizare concentrația apei rămâne aproximativ constantă. De aceea, această valoare se poate îngloba în valoarea constantei de echilibru:

$$K \cdot [H_2O] = \text{const.} = [H^+] \cdot [HO^-] = K_w$$

unde:  $K_w$  – produsul ionic al apei.

Acestei expresii i s-a determinat experimental valoarea, care, la 25°C, este:

$$K_w = 10^{-14} \Leftrightarrow [H^+] \cdot [HO^-] = 10^{-14}$$

Deoarece în apa pură  $[H^+] = [HO^-]$ , rezultă că:

$$[H^+]^2 = [HO^-]^2 = 10^{-14} \Rightarrow [H^+] = [HO^-] = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7}$$

Datorită echilibrului existent între ionii de hidrogen  $H^+$  și ionii hidroxil  $HO^-$ , când crește concentrația ionilor de hidrogen  $H^+$  scade concentrația ionilor hidroxil  $HO^-$  și invers. Ca urmare, atât concentrația ionilor de hidrogen  $H^+$ , cât și concentrația ionilor hidroxil  $HO^-$  pot varia între  $10^{-14} \div 1$ .

Lucrul cu aceste mărimi este, însă, dificil. Aceste mărimi nu pot fi reprezentate grafic. De aceea s-a introdus noțiunea de **pH**, care se definește ca fiind *logaritmul zecimal cu semn schimbat din concentrația ionilor de hidrogen*:

$$pH = -\lg[H_3O^+] = -\lg[H^+] \Rightarrow [H^+] = 10^{-pH}$$

Analog se definește noțiunea de **pOH**:

$$pOH = -\lg[HO^-] \Rightarrow [HO^-] = 10^{-pOH}$$

și, în general, pentru orice mărime A:

$$pA = -\lg A$$

pH-ul poate varia între  $0 \div 14$ . Întrucât în apa pură concentrația ionilor de hidrogen este  $[H^+] = 10^{-7}$ , pentru mediul neutru vom avea  $pH = 7$ . Acizii sunt substanțe care, în soluție, cedează ioni de hidrogen  $H^+$ , pe când bazele acceptă ioni de hidrogen  $H^+$  în soluție. Ca urmare, orice valoare a pH-ului cuprinsă între  $0 \div 7$  va indica prezența unui surplus de ioni de hidrogen  $H^+$  în mediu, deci va caracteriza o soluție acidă; dimpotrivă, o valoare a pH-ului cuprinsă în intervalul  $7 \div 14$  va fi caracteristică unui mediu alcalin, deficitar în ioni de hidrogen  $H^+$ .

Ținând cont de produsul ionic al apei, se poate scrie:

$$pH + pOH = 14$$

#### A.5. Calculul pH-ului soluțiilor de acizi și baze

Acizii sunt substanțe care în mediu apos eliberează ioni de hidrogen  $H^+$ :



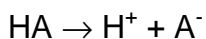
iar bazele, în aceleași condiții – ioni hidroxilici –  $HO^-$ :



Atât acizii, cât și bazele, în medii anhidre, nu sunt disociate și nu conduc curentul electric. Calculul pH-ului acizilor și bazelor se face diferențiat, în funcție de tăria acestora.

**A.5.a) Calculul pH-ului soluțiilor de acizi tari**

Acizii tari sunt total disociați în soluție, astfel că se poate scrie:



în care:  $\text{A}^-$  - ion radical acid.

Ca urmare, concentrația ionilor de hidrogen  $\text{H}^+$  este egală cu concentrația  $c$  a acidului **HA** considerat:

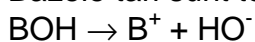
$$[\text{H}^+] = c$$

ceea ce ne permite calculul pH-ului cu relația:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = -\lg c$$

**A.5.b) Calculul pH-ului soluțiilor de baze tari**

Bazele tari sunt total disociate în soluție, astfel că se poate scrie:



în care:  $\text{B}^+$  - ion pozitiv.

Ca urmare, concentrația ionilor hidroxil  $\text{HO}^-$  este egală cu concentrația  $c$  a bazei **BOH** considerate:

$$[\text{HO}^-] = c$$

ceea ce ne permite calculul pOH-ului cu relația:

$$\text{pOH} = -\lg[\text{HO}^-] = -\lg c$$

Ținând cont de produsul ionic al apei, vom putea exprima concentrația ionilor de hidrogen  $\text{H}^+$  cu formula:

$$[\text{H}^+] = \frac{K_w}{[\text{HO}^-]} = \frac{K_w}{c}$$

ceea ce va permite calcularea pH-ului cu relația:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 + \lg c$$

**A.5.c) Calculul pH-ului soluțiilor de acizi slabi**

Acizii slabi sunt parțial disociați în soluție, conform ecuației:



Scriind legea acțiunii maselor pentru acest echilibru chimic, se obține expresia constantei de aciditate:

$$K_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

Indiferent de tăria acidului, întrucât este vorba despre un electrolit binar, se poate scrie:

$$[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$$

Dacă inițial concentrația acidului **HA** era  $c$ , la echilibru, după consumarea unui număr de moli din acesta (egal cu numărul de moli de ioni de hidrogen formați prin reacție  $[\text{H}^+]$ ), concentrația devine:

$$[\text{HA}] = c - [\text{H}^+]$$

Înlocuind valorile acestor concentrații în expresia constantei de ionizare a acidului, se obține:

$$K_{\text{HA}} = \frac{[\text{H}^+]^2}{c - [\text{H}^+]} \Rightarrow [\text{H}^+]^2 + K_{\text{HA}} \cdot [\text{H}^+] - c \cdot K_{\text{HA}} = 0$$

Rezolvarea ecuației conduce la următoarea soluție:

$$[H^+] = -\frac{K_{HA}}{2} + \frac{1}{2} \cdot \sqrt{K_{HA}^2 + 4K_{HA} \cdot c}$$

În cazul în care acidul este foarte slab ( $K_{HA} \leq 10^{-5}$ ), atunci acidul disociază într-o măsură foarte mică și în expresia constantei de aciditate se poate aproxima:

$$c - [H^+] \cong c$$

astfel că pentru concentrația ionilor de hidrogen se obține relația:

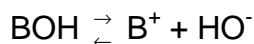
$$[H^+] \cong \sqrt{K_{HA} \cdot c}$$

Aceasta permite calcularea pH-ului cu formula:

$$pH = \frac{1}{2} \cdot pK_{HA} - \frac{1}{2} \cdot \lg c$$

#### A.5.d) Calculul pH-ului soluțiilor de baze slabe

Bazele slabe sunt parțial disociate în soluție, conform ecuației:



Scriind legea acțiunii maselor pentru acest echilibru chimic, se obține expresia constantei de bazicitate:

$$K_{BOH} = \frac{[B^+] \cdot [HO^-]}{[BOH]}$$

Indiferent de tăria bazei, întrucât este vorba despre un electrolit binar, se poate scrie:

$$[B^+] = [HO^-]$$

Dacă inițial concentrația bazei **BOH** era  $c$ , la echilibru, după consumarea unui număr de moli din aceasta (egal cu numărul de moli de ioni hidroxil formați prin reacție  $[HO^-]$ ), concentrația devine:

$$[BOH] = c - [HO^-]$$

Înlocuind valorile acestor concentrații în expresia constantei de ionizare a bazei, se obține:

$$K_{BOH} = \frac{[HO^-]^2}{c - [HO^-]} \Rightarrow [HO^-]^2 + K_{BOH} \cdot [HO^-] - c \cdot K_{BOH} = 0$$

Rezolvarea ecuației conduce la următoarea soluție:

$$[HO^-] = -\frac{K_{BOH}}{2} + \frac{1}{2} \cdot \sqrt{K_{BOH}^2 + 4K_{BOH} \cdot c}$$

În cazul în care baza este foarte slabă ( $K_{BOH} \leq 10^{-5}$ ), atunci baza disociază într-o măsură foarte mică și în expresia constantei de bazicitate se poate aproxima:

$$c - [HO^-] \cong c$$

astfel că pentru concentrația ionilor hidroxil se obține relația:

$$[HO^-] \cong \sqrt{K_{BOH} \cdot c}$$

Aceasta permite calcularea pOH-ului cu formula:

$$pOH = \frac{1}{2} \cdot pK_{BOH} - \frac{1}{2} \cdot \lg c$$

Calculăm concentrația ionilor de hidrogen ținând cont de produsul ionic al apei:

$$[H^+] = \frac{K_w}{[HO^-]} = \frac{K_w}{\sqrt{K_{BOH} \cdot c}}$$

Această relație permite calcularea pH-ului soluției folosind expresia:

$$\text{pH} = 14 - \text{pOH} = 14 - \frac{1}{2} \cdot \text{pK}_{\text{BOH}} + \frac{1}{2} \cdot \lg c$$

#### A.6. Hidroliza sărurilor

Soluțiile apoase ale tuturor sărurilor pot interacționa cu ionii proveniți din disocierea apei, cu formarea de acizi slabi, respectivi de baze slabe.

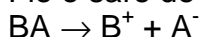
Reacția apei cu ionii sărurilor se numește **hidroliza sărurilor**. Acest proces poate fi considerat ca reacția inversă reacției de neutralizare. Din acest punct de vedere, orice sare poate fi privită ca provenind, teoretic, din reacția unui acid cu o bază. Sub acest aspect, sărurile pot fi clasificate în:

- 1) săruri provenind de la un acid tare și de la o bază tare;
- 2) săruri provenind de la un acid tare și de la o bază slabă;
- 3) săruri provenind de la un acid slab și de la o bază tare;
- 4) săruri provenind de la un acid slab și de la o bază slabă.

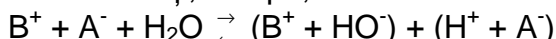
##### A.6.a) Hidroliza sărurilor provenind de la un acid tare și de la o bază tare

Din această categorie fac parte: clorura de sodiu NaCl, clorura de potasiu KCl, clorura de calciu CaCl<sub>2</sub>, azotatul de sodiu NaNO<sub>3</sub>, azotatul de potasiu KNO<sub>3</sub>, azotatul de bariu Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, sulfatul de calciu CaSO<sub>4</sub> etc.

Fie o sare de tipul **BA**. În soluție are loc procesul de ionizare:



Ionii rezultați, cu apa, formează reversibil compuși:



Acidul și baza ce rezultă, fiind tari, sunt compuși total disociați. Ca urmare, eliminând termenii asemenea din ecuația anterioară, rezultă:

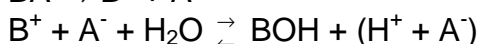
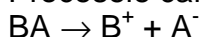


Prin urmare, singurul proces care are loc este acela de disociere electrolitică a apei, căruia îi corespunde valoarea pH = 7 (mediul este neutru). Se ajunge astfel la concluzia că această categorie de săruri nu hidrolizează.

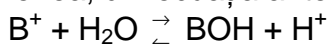
##### A.6.b) Hidroliza sărurilor provenind de la un acid tare și de la o bază slabă

Din această categorie fac parte: clorura de amoniu NH<sub>4</sub>Cl, clorura de aluminiu AlCl<sub>3</sub>, sulfatul de magneziu MgSO<sub>4</sub>, azotatul de litiu LiNO<sub>3</sub> etc.

Procesele care au loc la dizolvarea sării în apă sunt:



Deoarece baza ce rezultă este slabă, ea este nedisociată. Reducând termenii asemenea, din ecuația anterioară rezultă:



Se constată că în soluție apar ioni de hidrogen liberi, deci soluțiile acestor săruri vor avea caracter acid. Caracterul acid al soluțiilor rezultate prin hidroliza acestor săruri va fi cu atât mai pronunțat cu cât baza rezultată va fi mai slabă, respectiv mai puțin disociată (adică va lega mai puternic ionii hidroxil).

Aplicând legea acțiunii maselor acestui echilibru, se obține:

$$K = \frac{[\text{BOH}] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{B}^+] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}$$

Ținând cont de faptul că apa se găsește într-o concentrație foarte mare în raport cu celelalte componente, astfel ca variația ei să poată fi neglijată, putem îngloba valoarea acestei concentrații în expresia constantei de echilibru și se obține o nouă constantă – **constanta de hidroliză**:



$$K_h = K \cdot [H_2O] = \frac{[BOH] \cdot [H^+]}{[B^+]}$$

Amplificând această fracție cu concentrația ionilor hidroxil:

$$K_h = \frac{[BOH]}{[B^+] \cdot [HO^-]} \cdot ([H^+] \cdot [HO^-])$$

și ținând seama de expresia produsului ionic al apei și a constantei de bazicitate:

$$K_w = [H^+] \cdot [HO^-]$$

$$K_{BOH} = \frac{[B^+] \cdot [HO^-]}{[BOH]}$$

expresia constantei de hidroliză devine:

$$K_h = \frac{K_w}{K_{BOH}}$$

Ținând cont de faptul că este vorba despre un electrolit binar:

$$[BOH] = [H^+]$$

și că sarea este total ionizată:

$$[B^+] = c$$

unde: c – concentrația inițială a sării dizolvate;

constanta de hidroliză va avea expresia:

$$K_h = \frac{[H^+]^2}{c}$$

Egalând cele două expresii ale constantei de hidroliză, se obține:

$$\frac{K_w}{K_{BOH}} = \frac{[H^+]^2}{c} \Rightarrow [H^+] = \sqrt{\frac{K_w}{K_{BOH}} \cdot c}$$

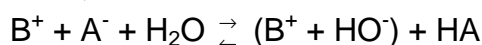
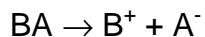
ceea ce permite calculul pH-ului cu relația:

$$pH = 7 - \frac{1}{2} \cdot pK_{BOH} - \frac{1}{2} \cdot \lg c$$

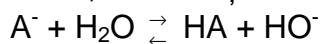
#### A.6.c) Hidroliza sărurilor provenind de la un acid slab și de la o bază tare

Din această categorie fac parte: carbonatul de sodiu  $Na_2CO_3$ , sulfura de bariu  $BaS$ , sulfura de sodiu  $Na_2S$ , sulfitul de potasiu  $K_2SO_3$ , tiosulfatul de sodiu  $Na_2S_2O_3$ , acetatul de sodiu  $CH_3COONa$  etc.

Procesele care au loc la dizolvarea sării în apă sunt:



Deoarece acidul ce rezultă este slab, el este nedisociat. Reducând termenii asemenea, din ecuația anterioară rezultă:



Se constată că în soluție apar ioni hidroxil liberi, deci soluțiile acestor săruri vor avea caracter bazic. Caracterul bazic al soluțiilor rezultate prin hidroliza acestor săruri va fi cu atât mai pronunțat cu cât acidul rezultat va fi mai slab, respectiv mai puțin disociat (adică va lega mai puternic ionii de hidrogen).

Aplicând legea acțiunii maselor acestui echilibru, se obține:

$$K = \frac{[HO^-] \cdot [HA]}{[A^-] \cdot [H_2O]}$$

Ținând cont de faptul că apa se găsește într-o concentrație foarte mare în raport

cu celelalte componente, variația ei poate fi neglijată. Ca urmare, putem îngloba valoarea acestei concentrații în expresia constantei de echilibru și se obține constanta de hidroliză:

$$K_h = K \cdot [H_2O] = \frac{[HO^-] \cdot [HA]}{[A^-]}$$

Amplificând această fracție cu concentrația ionilor de hidrogen:

$$K_h = \frac{[HA]}{[A^-] \cdot [H^+]} \cdot ([H^+] \cdot [HO^-])$$

și ținând seama de expresia produsului ionic al apei și a constantei de aciditate:

$$K_w = [H^+] \cdot [HO^-]$$

$$K_{HA} = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

expresia constantei de hidroliză devine:

$$K_h = \frac{K_w}{K_{HA}}$$

Ținând cont de faptul că este vorba despre un electrolit binar:

$$[HA] = [HO^-]$$

și că sarea este total ionizată:

$$[A^-] = c$$

unde:  $c$  – concentrația inițială a sării dizolvate;

constanta de hidroliză va avea expresia:

$$K_h = \frac{[HO^-]^2}{c}$$

Egalând cele două expresii ale constantei de hidroliză, se obține:

$$\frac{K_w}{K_{HA}} = \frac{[HO^-]^2}{c} \Rightarrow [HO^-] = \sqrt{\frac{K_w}{K_{HA}} \cdot c}$$

ceea ce permite calculul pOH-ului cu relația:

$$pOH = 7 - \frac{1}{2} \cdot pK_{HA} - \frac{1}{2} \cdot \lg c$$

Concentrația ionilor de hidrogen și, respectiv, pH-ul, se calculează ținând seama de produsul ionic al apei:

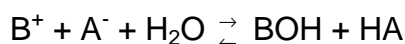
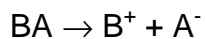
$$[H^+] = \frac{K_w}{[HO^-]} = \sqrt{\frac{K_w \cdot K_{HA}}{c}}$$

$$pH = 14 - pOH = 7 + \frac{1}{2} \cdot pK_{HA} + \frac{1}{2} \cdot \lg c$$

#### A.6.d) Hidroliza sărurilor provenind de la un acid slab și de la o bază slabă

Din această categorie fac parte: carbonatul de amoniu  $(NH_4)_2CO_3$ , oxalatul de amoniu  $(COONH_4)_2$ , acetatul de amoniu  $CH_3COONH_4$ , sulfura de aluminiu  $Al_2S_3$ , sulfura de amoniu  $(NH_4)_2S$  etc.

Procesele care au loc la dizolvarea sării în apă sunt:



Deoarece atât acidul, cât și baza, sunt electroliti slabi, acești compuși sunt nedisociați în soluție.

Constanta de echilibru în acest caz se scrie:

$$K = \frac{[HA] \cdot [BOH]}{[B^+] \cdot [A^-] \cdot [H_2O]}$$

fapt care permite scrierea constantei de hidroliză sub forma:

$$K_h = K \cdot [H_2O] = \frac{[HA] \cdot [BOH]}{[B^+] \cdot [A^-]}$$

Amplificând acest raport atât cu concentrația ionilor de hidrogen, cât și cu concentrația ionilor hidroxil, expresia devine:

$$K_h = \frac{[HA]}{[H^+] \cdot [A^-]} \cdot \frac{[BOH]}{[B^+] \cdot [HO^-]} \cdot ([H^+] \cdot [HO^-])$$

Luând în considerare expresiile constantelor de aciditate pentru acidul slab, respectiv de bazicitate pentru baza slabă, și a produsului ionic al apei:

$$K_{HA} = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{[HA]}$$

$$K_{BOH} = \frac{[B^+] \cdot [HO^-]}{[BOH]}$$

$$K_w = [H^+] \cdot [HO^-]$$

expresia constantei de hidroliză devine:

$$K_h = \frac{K_w}{K_{HA} \cdot K_{BOH}}$$

Pe de altă parte, electrolitul fiind binar și disocierea fiind totală, se poate scrie:

$$[HA] = [BOH]$$

$$[B^+] = [A^-] = c$$

în care:  $c$  – concentrația inițială a sării solubilizate;  
astfel că expresia constantei de hidroliză devine:

$$K_h = \frac{[HA]^2}{c^2}$$

Din constanta de ionizare a acidului slab se poate exprima concentrația acidului slab în momentul atingerii echilibrului:

$$[HA] = \frac{[H^+] \cdot [A^-]}{K_{HA}} = \frac{[H^+] \cdot c}{K_{HA}}$$

Înlocuind această expresia în formula constantei de hidroliză, rezultă:

$$K_h = \left( \frac{[H^+] \cdot c}{K_{HA}} \right)^2 \cdot \frac{1}{c^2} = \frac{[H^+]^2}{K_{HA}^2}$$

Egalând cele două expresii ale constantei de hidroliză:

$$\frac{K_w}{K_{HA} \cdot K_{BOH}} = \frac{[H^+]^2}{K_{HA}^2}$$

se poate exprima concentrația ionilor de hidrogen:

$$[H^+] = \sqrt{K_w \cdot \frac{K_{HA}}{K_{BOH}}}$$

Această relație permite calcularea pH-ului:

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \cdot \text{pK}_{\text{HA}} - \frac{1}{2} \cdot \text{pK}_{\text{BOH}}$$

Din această relație se constată că pH-ul soluției este dependent de tăria relativă a acidului și a bazei din care s-a format sarea, respectiv de raportul dintre constanta de ionizare a acidului slab și constanta de ionizare a bazei slabe.

## B. Conductibilitatea electrică a electrolitelor

### B.1. Noțiunea de conductibilitate electrică

În absența unui câmp electric exterior, ionii dintr-o soluție de electrolit prezintă o mișcare browniană (complet dezordonată). Dacă în soluția de electrolit se introduc doi electrozi inerți (de platină) pe care se aplică o diferență de potențial de la o sursă exterioară, atunci mișcarea ionilor din soluție devine ordonată, ei îndreptându-se spre electrozii de semn contrar sarcinii pe care o au:

- ionii pozitivi (**cationii**) se îndreaptă spre electrodul negativ (**catodul**);
- ionii negativi (**anionii**) se îndreaptă spre electrodul pozitiv (**anodul**).

Mișcarea ordonată a ionilor spre electrozii de semn contrar determină apariția unui flux (curent) de ioni. Acest flux, de un anumit sens, se numește **conducție electrică**.

Fluxul de ioni  $J_i$  este proporțional cu intensitatea câmpului electric exterior  $E$ :

$$J_i = B \cdot E$$

în care:  $B$  – constantă de proporționalitate (care depinde de natura ionului).

Înmulțind fluxul ionic cu sarcina transportată de un ion-gram, se obține următoarea relație pentru densitatea de curent ce ia naștere ca urmare a mișcării ordonate a ionilor:

$$i = \frac{I}{S} = Z \cdot F \cdot J_i = Z \cdot F \cdot B \cdot E$$

unde:  $Z$  – valența ionului;

$F = 96487 \text{ C} \cong 96500 \text{ C}$  – constanta lui Faraday.

Înglobând constantele în notația:

$$\lambda = Z \cdot F \cdot B$$

numită **conductibilitate (conductivitate) electrică**, relația densității de curent devine:

$$i = \lambda \cdot E$$

Exprimând câmpul electric cu relația:

$$E = \frac{U_b}{\ell}$$

în care:  $U_b$  – tensiunea la bornele sursei;

$\ell$  – distanța dintre electrozii plani dispuși paralel;

relația anterioară devine:

$$i = \frac{I}{S} = \lambda \cdot \frac{U_b}{\ell}$$

Rearanjând termenii, se obține:

$$I \cdot \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{\ell}{S} = U_b$$

Comparând această relație cu *legea lui Ohm*:

$$I \cdot R = U_b$$

rezultă:

$$R = \frac{1}{\lambda} \cdot \frac{\ell}{S}$$

Se constată că relația rezistenței electrice:

$$R = \rho \cdot \frac{\ell}{S}$$

valabilă pentru conductorii de speța întâi, este valabilă și pentru soluțiile de electroliți, cu condiția:

$$\lambda = \frac{1}{\rho}$$

### B.2. Mobilități ionice

Considerăm că asupra unei soluții de electrolit acționează un câmp electric exterior. Ca urmare, ionii vor avea o mișcare dirijată, către electrozii de semn contrar. Asimilăm fiecare ion cu o sferă. Asupra fiecărui ion acționează două forțe:

a) forța de deplasare, de natură electrostatică:

$$F_{\text{deplasare}} = Z_i \cdot e_0 \cdot E$$

cu notațiile:  $Z_i$  – sarcina ionului  $i$ ;

$$e_0 = 1,60210 \cdot 10^{-19} \text{ C} \cong 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C} \text{ – sarcina elementară (a electronului).}$$

b) forța de frecare, a cărei valoare se mărește la creșterea vitezei:

$$F_{\text{frecare}} = k \cdot v$$

în care:  $v$  – viteza de deplasare a ionului;

$k$  – coeficient de frecare (ce depinde de natura ionului).

Când cele două forțe devin egale, mișcarea este uniformă și se poate scrie:

$$Z_{(+)} \cdot e_0 \cdot E = k_{(+)} \cdot v_{(+)}$$

unde:  $Z_{(+)}$  – sarcina ionului pozitiv;

$k_{(+)}$  – coeficientul de frecare pentru ionul pozitiv;

$v_{(+)}$  – viteza de deplasare a ionului pozitiv;

respectiv:

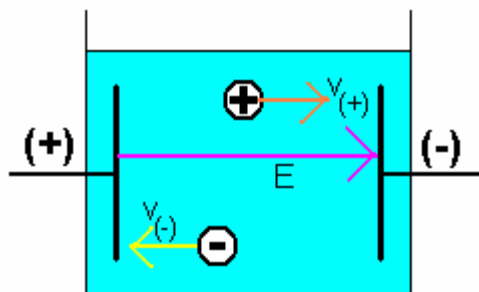
$$Z_{(-)} \cdot e_0 \cdot E = -k_{(-)} \cdot v_{(-)}$$

în care:  $Z_{(-)}$  – sarcina ionului negativ;

$k_{(-)}$  – coeficientul de frecare pentru ionul negativ;

$v_{(-)}$  – viteza de deplasare a ionului negativ.

În ultima relație apare semnul minus pentru că deplasarea ionilor se face în sens contrar câmpului electric exterior.



**Fig. 1.** Mișcarea ionilor unei soluții de electrolit sub acțiunea unui câmp electric exterior

Ținând cont că:

$$E = -\frac{dV}{d\ell}$$

unde:  $V$  – diferența de potențial aplicată;  
rezultă:

$$v_{(+)} = - \frac{Z_{(+)} \cdot e_0}{k_{(+)}} \cdot \frac{dV}{d\ell}$$

$$v_{(-)} = + \frac{Z_{(-)} \cdot e_0}{k_{(-)}} \cdot \frac{dV}{d\ell}$$

Aceste relații permit definirea **mobilităților ionice**, care sunt egale cu vitezele ionilor atunci când gradientul de potențial este 1 V/cm:

$$u_{(+)} = \left( v_{(+)} \right)_{\frac{dV}{d\ell}=1} = - \frac{Z_{(+)} \cdot e_0}{k_{(+)}}$$

$$u_{(-)} = \left( v_{(-)} \right)_{\frac{dV}{d\ell}=1} = + \frac{Z_{(-)} \cdot e_0}{k_{(-)}}$$

astfel că putem scrie:

$$v_{(+)} = u_{(+)} \cdot \frac{dV}{d\ell} = -u_{(+)} \cdot E$$

$$v_{(-)} = u_{(-)} \cdot \frac{dV}{d\ell} = -u_{(-)} \cdot E$$

Fluxul de ioni va fi proporțional cu numărul de ioni:

$$J_{(+)} = v_{(+)} \cdot c_{(+)}$$

$$J_{(-)} = v_{(-)} \cdot c_{(-)}$$

cu notațiile:  $c_{(+)}$  – concentrația ionilor pozitivi (exprimată în ion-g/L);

$c_{(-)}$  – concentrația ionilor negativi (exprimată în ion-g/L).

Ca urmare, densitatea de sarcină a curentului generat de mișcarea ordonată a ionilor este:

$$i_{(+)} = J_{(+)} \cdot Z_{(+)} \cdot F = Z_{(+)} \cdot v_{(+)} \cdot c_{(+)} \cdot F$$

$$i_{(-)} = J_{(-)} \cdot Z_{(-)} \cdot F = Z_{(-)} \cdot v_{(-)} \cdot c_{(-)} \cdot F$$

unde:  $i_{(+)}$  – densitatea de sarcină a curentului generat de cationi;

$i_{(-)}$  – densitatea de sarcină a curentului generat de anioni.

Densitatea totală de sarcină va fi:

$$i = i_{(+)} + i_{(-)}$$

Pentru un electrolit binar, la care considerăm:

$$Z_{(+)} = Z_{(-)} = Z$$

$$c_{(+)} = c_{(-)} = c$$

curentul total va fi:

$$i = Z \cdot F \cdot c \cdot (v_{(+)} + v_{(-)})$$

Ținând cont de definiția conductibilității electrice, se obține următoarea relație de calcul:

$$\lambda = \frac{Z \cdot F \cdot c}{E} \cdot (v_{(+)} + v_{(-)})$$

### B.3. Variația conductibilității electrice cu concentrația

Pentru a se putea compara conductibilitățile diferitelor soluții de electroliti, se impune o normalizare sub două aspecte:

- 1) o normalizare a geometriei soluției;  
În acest scop se folosesc celule conductimetrice cu electrozi plani cu suprafața de 1 cm<sup>2</sup>, dispuși paralel și situați la distanța de 1 cm unul față de altul.
- 2) o normalizare a concentrației soluției în ioni.  
Ca urmare, se definește o nouă mărime – **conductanța molară**:

$$\Lambda_M = \frac{\lambda}{c} = \lambda \cdot V_M$$

unde:  $V_M$  – volumul de soluție care conține dizolvată o cantitate de substanță egală cu un mol;

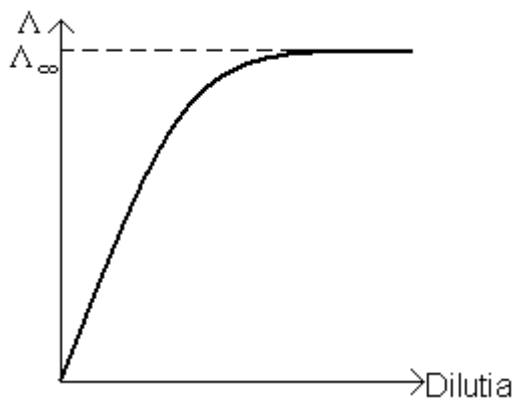
Conductanța molară este conductanța unei soluții de electrolit cuprinse într-o prismă cu suprafața bazei unitară și cu lungimea aleasă astfel încât volumul prisme să fie  $V_M$ .

Conductanțele molare nu pot fi comparate între ele decât atunci când este vorba despre ioni care au aceeași valență. De aceea, s-a introdus noțiunea de **conductibilitate echivalentă**, care este egală cu produsul dintre conductibilitatea electrică și volumul de soluție care conține dizolvată o cantitate de substanță egală cu un echivalent-gram:

$$\Lambda = \lambda \cdot V_E = \frac{\Lambda_M}{Z} = \frac{\lambda}{Z \cdot c}$$

în care:  $V_E$  – volumul de soluție care conține dizolvată o cantitate de substanță egală cu un echivalent-gram.

Conductibilitatea soluțiilor se modifică odată cu modificarea concentrației, depinzând, în mare măsură, de natura electrolitului. **Conductibilitatea echivalentă crește la creșterea diluției până la o valoare limită, notată  $\Lambda_0$  sau  $\Lambda_\infty$ , numită conductibilitate echivalentă la diluție infinită.**



**Fig. 2.** Dependența conductibilității echivalente a soluțiilor de electroliti de diluție

Dependența conductibilității echivalente de concentrație a fost stabilită pe cale experimentală de către **Kohlrausch**. Aceasta este de forma:

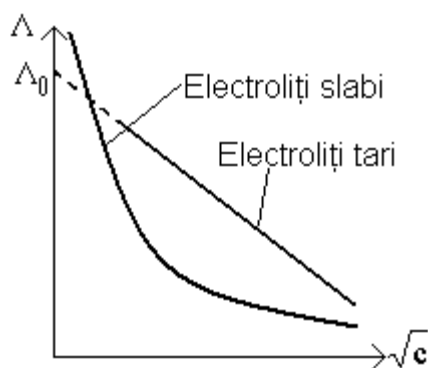
$$\Lambda = \Lambda_0 - A \cdot \sqrt{c}$$

în care:  $A$  – constantă de proporționalitate.

Această lege este valabilă doar pentru electroliti tari. Pentru electroliti slabi apar abateri de la liniaritate datorită gradului de disociere  $\alpha$  neunitar.

Ținând cont de definiția conductibilității electrice cu ajutorul vitezelor de deplasare ale ionilor și de faptul că la concentrația  $c$  proporția de ioni formați prin disociere electrolitică este  $(\alpha \cdot c)$ , se poate scrie următoarea relație de calcul a conductibilității la concentrația  $c$  (în funcție de gradul de disociere  $\alpha$ ):

$$\lambda = \frac{Z \cdot F \cdot (\alpha \cdot c)}{E} \cdot (v_{(+)} + v_{(-)}) = \alpha \cdot \frac{Z \cdot F \cdot c}{E} \cdot (u_{(+)} \cdot E + u_{(-)} \cdot E) = \alpha \cdot Z \cdot F \cdot c \cdot (u_{(+)} + u_{(-)})$$



**Fig. 3.** Variația conductibilității echivalente a soluțiilor de electroliți cu concentrația

Aceasta ne permite să exprimăm conductibilitatea echivalentă la concentrația  $c$ , în funcție de gradul de disociere  $\alpha$ , astfel:

$$\Lambda = \frac{\lambda}{z \cdot c} = \frac{\alpha \cdot z \cdot F \cdot c \cdot (u_{(+)} + u_{(-)})}{z \cdot c} = \alpha \cdot F \cdot (u_{(+)} + u_{(-)})$$

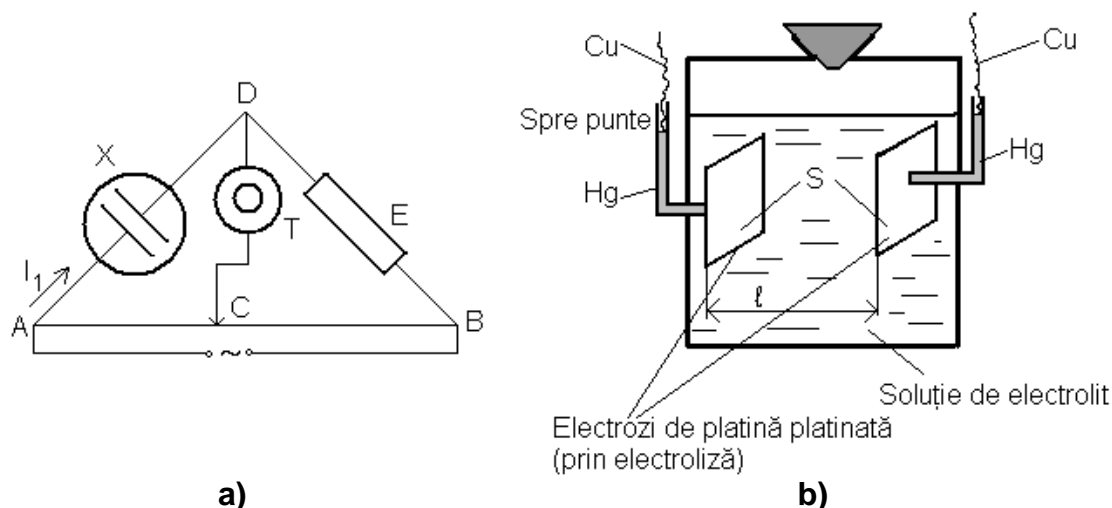
La diluție infinită, toate moleculele sunt disociate ( $\alpha = 1$ ), astfel că se poate scrie:

$$\Lambda_{\infty} = F \cdot (u_{(+)} + u_{(-)})$$

Rezultă că din determinări conductometrice se poate determina gradul de disociere al unei soluții de electroliți de concentrație  $c$ , măsurând conductibilitatea electrică la acea concentrație și la diluție infinită și determinând conductibilitățile echivalente corespunzătoare. Se aplică formula:

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda_{\infty}}$$

#### B.4. Determinarea experimentală a conductibilității electrice



**Fig. 4.** Puntea Kohlrausch de determinare a conductibilității electrice a soluțiilor de electroliți: a) schema punții Kohlrausch: X – celula de conductibilitate, AB – fir potențiometric, E – cutie cu rezistențe, T – cască telefonică; b) schema celulei de conductibilitate

Măsurarea conductibilității echivalente se face folosind un montaj asemănător punții **Wheatstone**, de măsurare a rezistenței conductorilor de speța întâi, numit **punte Kohlrausch**. Deosebirea majoră dintre cele două montaje este aceea că nu se folosește o sursă de curent continuu, ci o sursă de curent alternativ, pentru a evita polarizarea ionilor la electrozi și a nu avea loc electroliza. Detectarea curentului în pun-



te se realizează fie cu o cască telefonică, fie cu un bec de nul.

Din relația rezistenței pentru soluțiile de electroliți, se poate exprima conductibilitatea electrică cu relația:

$$\lambda = \frac{1}{R} \cdot \frac{\ell}{S}$$

Din această relație se constată că, pentru a determina conductibilitatea electrică a unei soluții de electrolit  $\lambda$ , trebuie să se cunoască constanta celulei conductometrice  $\left(\frac{\ell}{S}\right)$  și să se măsoare rezistența  $R$  opusă la trecerea curentului electric.

Determinarea constantei celulei se face măsurând conductanța  $\left(\frac{1}{R_{\text{etalon}}}\right)$  pentru soluții etalon, a căror conductibilitate electrică  $\lambda_{\text{etalon}}$  este cunoscută. Cu ajutorul valorilor obținute se determină constanta celulei:

$$\frac{\ell}{S} = \frac{\lambda_{\text{etalon}}}{\frac{1}{R_{\text{etalon}}}}$$

După etalonare se introduce în celula conductometrului soluția de studiat și se reechilibrează puntea. Din noua valoare a conductanței  $\left(\frac{1}{R}\right)$  se calculează conductibilitatea electrică conform relației anterioare.

## C. Potențial de electrod

### C.1. Stratul dublu electric

**Potențialul de electrod** reprezintă diferența de potențial ce apare între un metal (**electrod**) și soluția de electrolit ce conține ionul metalului respectiv, ca urmare a diferenței de concentrații ionice dintre cele două faze.

Definim potențialul chimic al componentului  $i$  din amestec cu relația:

$$\mu_i = \left( \frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_j \neq n_i}$$

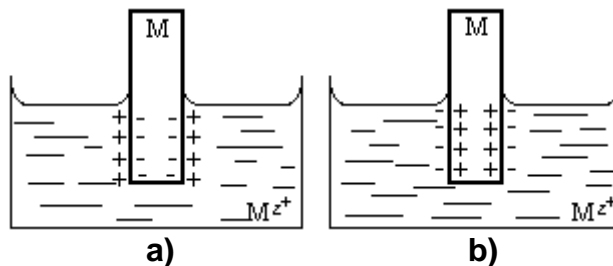
în care:  $G$  – entalpia liberă;

$T$  – temperatura absolută;

$p$  – presiunea;

$n_i$  – numărul de moli de component  $i$ ;

$n_j$  - numărul de moli de component  $j$ , diferit de componentul  $i$ .



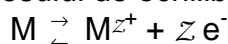
**Fig. 5.** Formarea dublului strat electric la contactul unui metal cu soluția unei sări a sa: a)  $\mu_M > \mu_{M^{z+}}$ ; b)  $\mu_M < \mu_{M^{z+}}$

Dacă potențialul chimic al ionilor metalici din rețeaua metalică este mai mare

decât potențialul chimic al ionilor metalici din soluție, atunci ionii metalici trec din rețeaua cristalină în soluție, pentru a se reduce diferența de potențial dintre cele două faze; ca urmare, metalul se încarcă negativ din cauza surplusului de electroni rămas pe acesta. Sarcinile negative exercită atracții față de ionii pozitivi din soluție. Se creează astfel un **strat dublu electric** asemănător unui condensator plan.

Dacă potențialul chimic al ionilor metalici din rețeaua metalică este mai mic decât potențialul chimic al ionilor metalici din soluție, atunci ionii metalici trec din soluție pe metal, pentru a se echilibra potențialul chimic între cele două faze; ca urmare, metalul se încarcă pozitiv. Ionii pozitivi exercită atracții față de sarcinile negative din soluție. Apare astfel la interfața metal – soluție un dublu strat electric.

Acest dublu strat electric generează o diferență de potențial corespunzătoare procesului de echilibru:



unde:  $z$  – valența metalului **M**.

Această diferență de potențial se notează cu  $\varepsilon$  și se numește **potențial de electrod**.

Trecerea ionului metalic dintr-o fază în alta implică efectuarea a două lucruri mecanice:

- a) un lucru chimic  $W_{\text{chimic}}$ , necesar învingerii diferenței de potențial chimic a ionilor metalici între cele două faze;

Acesta se calculează cu relația:

$$W_{\text{chimic}} = \Delta_{(s-l)}\mu = \mu_{M(s)} - \mu_{M^{z+}(l)}$$

unde:  $\Delta_{(s-l)}\mu$  – diferența de potențial chimic dintre faza solidă și faza lichidă;

$\mu_{M(s)}$  – potențialul chimic al metalului în faza solidă;

$\mu_{M^{z+}(l)}$  – potențialul chimic al metalului în faza lichidă.

Știind că potențialul chimic al componentului  $i$  se calculează cu relația:

$$\mu_i = \mu_i^0 + R \cdot T \cdot \ln c_i$$

în care:  $\mu_i^0$  – potențialul chimic standard al componentului  $i$ ;

$R = 8,314 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$  – constanta universală a gazelor;

$c_i$  – concentrația molară a componentului  $i$ .

se poate calcula lucrul chimic cu formula:

$$W_{\text{chimic}} = \mu_M^0 - \mu_{M^{z+}}^0 - R \cdot T \cdot \ln c_{M^{z+}}$$

cu notațiile:  $\mu_M^0$  – potențialul chimic standard al metalului în rețea;

$\mu_{M^{z+}}^0$  – potențialul chimic standard al metalului în soluție;

$c_{M^{z+}}$  – concentrația molară a ionilor metalici în soluție.

- b) un lucru electric  $W_{\text{electric}}$ , necesar învingerii diferenței de potențial electric ce apare între cele două faze.

$$W_{\text{electric}} = z \cdot F \cdot \varepsilon$$

La echilibru este necesar ca:

$$W_{\text{chimic}} + W_{\text{electric}} = 0$$

Înlocuind cele două expresii în ultima relație matematică, se obține:

$$\varepsilon = \frac{\mu_{M^{z+}}^0 - \mu_M^0}{z \cdot F} + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln c_{M^{z+}}$$

Notând:

$$\varepsilon^0 = \frac{\mu_{M^{z+}}^0 - \mu_M^0}{z \cdot F}$$

cu:  $\varepsilon^0$  – potențial normal de electrod;  
rezultă:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln c_{M^{z+}}$$

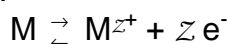
Aceasta este *relația lui Nernst*. Trecând de la logaritm natural la logaritm zecimal, înlocuind constantele din această relație și considerând condițiile standard (temperatura de 273 K), relația lui Nernst se mai poate scrie:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{0,059}{z} \cdot \lg c_{M^{z+}}$$

## C.2. Tipuri de electrozi

### 1. Electrozi de speța întâi

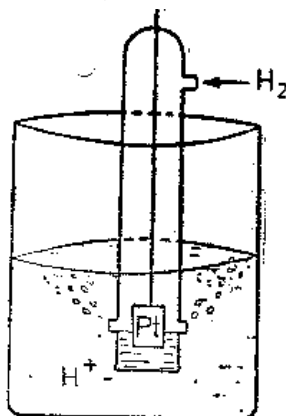
Constau dintr-un conductor metalic în contact cu soluția de electrolit care conține proprii săi ioni (sunt de tipul  $M / M^{z+}$ ). Procesele care au loc în aceste sisteme sunt:



Potențialul se calculează cu relația lui Nernst.

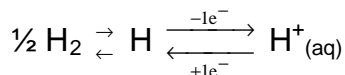
În această categorie sunt incluși și electrozii gazoși:

- (Pt)  $H_2 / H^+$  - electrodul de hidrogen,
- (Pt)  $O_2 / HO^-$  - electrodul de oxigen.



**Fig. 6. Electrodul normal de hidrogen**

Electrodul de hidrogen este format dintr-o placă platinată electrolitic, imersată într-o soluție de acid clorhidric HCl. Prin soluție se barbotează hidrogen molecular  $H_2$  foarte pur. Hidrogenul se adsoarbe pe platină, unde are loc echilibrul:



caracterizat de potențialul:

$$\varepsilon_{H_2} = \varepsilon_{H_2}^0 + \frac{0,059}{1} \cdot \lg \frac{c_{H^+}}{p_{H_2}^{1/2}}$$

Dacă soluția acidă are concentrația 1 M, iar gazul se barbotează la o presiune egală cu presiunea atmosferică (1 atm), atunci potențialul electrodului de hidrogen are valoarea:

$$\varepsilon_{H_2} = \varepsilon_{H_2}^0$$

La propunerea lui Nernst, s-a luat ca valoare de referință potențialul de electrod al hidrogenului:

$$\varepsilon_{\text{H}_2}^0 = 0,000 \text{ V}$$

Dacă numai presiunea hidrogenului barbotat prin soluția de acid clorhidric HCl este unitară, dar concentrația soluției acide este diferită de 1 M, atunci potențialul electrodului de hidrogen se calculează cu relația:

$$\varepsilon_{\text{H}_2} = 0,059 \cdot \lg c_{\text{H}^+}$$

Ținând cont de definiția pH-ului, potențialul electrodului de hidrogen se mai poate scrie:

$$\varepsilon_{\text{H}_2} = -0,059 \text{ pH}$$

Această relație ne arată că se poate determina pH-ul unei soluții prin măsurători potențiometrice.

Dacă, însă, concentrația ionilor de hidrogen  $\text{H}^+$  este unitară ( $c = 1 \text{ M}$ ), iar presiunea hidrogenului  $\text{H}_2$  gazos barbotat prin soluția acidă este diferită de 1 atm, atunci potențialul electrodului de hidrogen se calculează cu relația:

$$\varepsilon_{\text{H}_2} = -\frac{0,059}{2} \cdot \lg p_{\text{H}_2}$$

În practică, în locul presiunii hidrogenului, se folosește noțiunea de *rH*, care este *logaritmul zecimal cu semn schimbat al presiunii hidrogenului molecular barbotat într-un electrod de hidrogen în care concentrația ionilor de hidrogen este unitară și al cărui potențial de electrod este egal cu al sistemului considerat*.

$$rH = -\lg p_{\text{H}_2}$$

astfel că relația anterioară se scrie:

$$\varepsilon_{\text{H}_2} = 0,0295 \cdot rH$$

*rH-ul caracterizează acțiunea oxido-reducătoare a unui mediu:*

$$p_{\text{H}_2} = 1 \Rightarrow rH = 0$$

$$p_{\text{H}_2} < 1 \Rightarrow rH > 0 - \text{mediu oxidant}$$

$$p_{\text{H}_2} > 1 \Rightarrow rH < 0 - \text{mediu reductor}$$

Cu aceste notații, expresia potențialului electrodului de hidrogen devine:

$$\varepsilon_{\text{H}_2} = 0,0295 \cdot rH - 0,059 \cdot \text{pH}$$

## 2. Electrozi de speța a doua

Sunt formați dintr-un metal în contact cu o sare a sa greu solubilă; electrolitul îl formează o combinație ce conține anion comun cu al sării greu solubile. Caracteristica acestor electrozi constă în marea stabilitate a potențialului, ei fiind, practic, nepolarizabili; din acest motiv, se folosesc ca electrozi de referință.

Astfel de electrozi sunt:

- Ag / AgCl,  $\text{KCl}_{(\text{sat})}$  – electrodul de argint;
- Hg /  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{KCl}_{(\text{sat})}$  – electrodul de calomel;
- Hg /  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{SO}_{4(\text{sat})}$  – electrodul de mercur.

## 3. Electrozi de speța a treia

Sunt formați dintr-un metal care, prin intermediul a două combinații greu solubile, este reversibil cu cationul altui metal. Dintre cele două combinații greu solubile, una are cation comun cu metalul din care este confecționat electrodul (și vine în contact cu acesta), cealaltă are anion comun cu prima sare greu solubilă și cation comun cu sarea solubilă (cu care este în contact). Astfel de electrozi sunt:

- Zn /  $\text{ZnC}_2\text{O}_4 (\text{s})$  /  $\text{CaC}_2\text{O}_4 (\text{s})$  /  $\text{CaCl}_2 (\text{aq})$ ;

b)  $\text{Pb} / \text{PbC}_2\text{O}_4 (\text{s}) / \text{CaC}_2\text{O}_4 (\text{s}) / \text{CaCl}_2 (\text{aq})$ .

#### 4. Electrozi de speța a patra (redox)

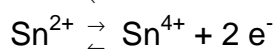
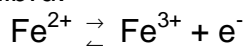
Sunt formați din plăci de metal neatacabile (platină, aur, iridiu) introduse într-o soluție care conține ioni ai aceluiași metal, dar la stări de oxidare diferite. Are loc un schimb de electroni care se realizează prin intermediul metalului, fără trecerea ionilor de metal prin limita de fază, purtătorul de sarcină fiind (exclusiv) electronul. Astfel de electrozi sunt:

a)  $\text{Pt} | \text{Fe}^{2+} / \text{Fe}^{3+}$ ;

b)  $\text{Pt} | \text{Ce}^{3+} / \text{Ce}^{4+}$ ;

c)  $\text{Pt} | \text{Sn}^{2+} / \text{Sn}^{4+}$ .

Soluția conține un cation în două stări de oxidare, între care se stabilește un echilibru:



Potențialul de electrod se va calcula cu relația:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]}$$

în care: [ox] – concentrația molară a formei oxidate;

[red] – concentrația molară a formei reduse;

n – numărul de electroni schimbați între specia redusă și specia oxidată.

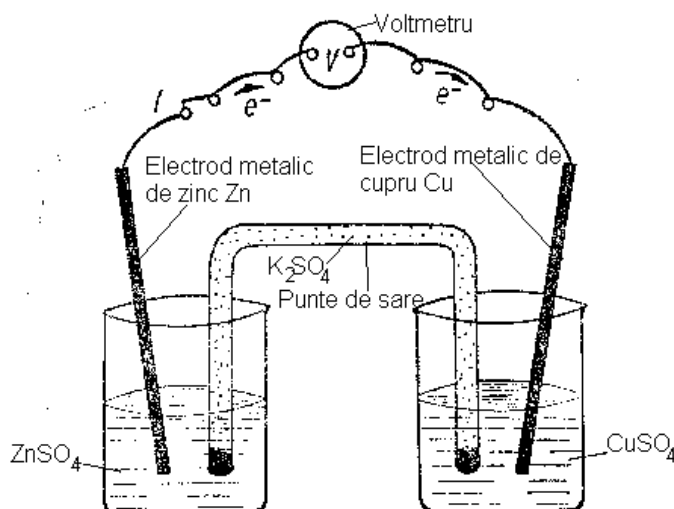
## D. Pile electrice

### D.1. Forță electromotoare

**Pilele electrice** sunt sisteme în care energia chimică este transformată în energie electrică. Pilele electrice rezultă prin asocierea a doi electrozi de speța întâi, metalici, reușiți prin conductori lichizi.

Un astfel de sistem este **pila Daniel – Jacobi**, care poate fi reprezentată prin lanțul electrochimic următor:

(-)  $\text{Zn} / \text{ZnSO}_4 (\text{c}_1) // \text{CuSO}_4 (\text{c}_2) / \text{Cu}$  (+)



**Fig. 7. Pila Daniel-Jacobi**

Această pilă este formată din două vase cu soluție de sulfat de zinc  $\text{ZnSO}_4$  și, respectiv, sulfat de cupru,  $\text{CuSO}_4$ . În cele două soluții se găsește imersat, corespun-

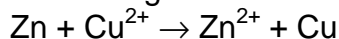
zător, câte un electrod de zinc și, respectiv, de cupru. Cei doi electrozi sunt legați între ei prin intermediul unor conductori metalici și cuplați la un galvanometru, care permite măsurarea tensiunii electromotoare. Circuitul electric este închis prin intermediul unei punți de sare (o soluție saturată de sulfat de potasiu  $K_2SO_4$ ), care face legătura între cele două soluții de electroliți. Puntea de sare are rolul de a micșora potențialul de contact lichid, care trebuie să tindă către zero.

În timpul funcționării acestei pile au loc următoarele procese:

(-):  $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2 e^-$  - oxidare

(+):  $Cu^{2+} + 2 e^- \rightarrow Cu$  - reducere

Procesul global care are loc este:



Potențialele de electrod corespunzătoare fiecărui electrod în parte se calculează cu ajutorul relației lui Nernst:

$$\varepsilon_{Zn} = \varepsilon_{Zn}^0 + \frac{R \cdot T}{2F} \cdot \ln c_{Zn^{2+}} = \varepsilon_{(-)}$$

$$\varepsilon_{Cu} = \varepsilon_{Cu}^0 + \frac{R \cdot T}{2F} \cdot \ln c_{Cu^{2+}} = \varepsilon_{(+)}$$

**Forța electromotoare** a pilei se calculează cu relația:

$$E = \varepsilon_{(+)} - \varepsilon_{(-)} = \varepsilon_{Cu} - \varepsilon_{Zn} = \varepsilon_{Cu}^0 - \varepsilon_{Zn}^0 + \frac{R \cdot T}{2F} \cdot \ln \frac{c_{Cu^{2+}}}{c_{Zn^{2+}}}$$

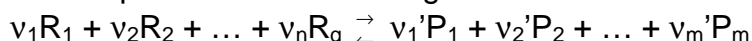
Notăm cu:

$$E^0 = \varepsilon_{Cu}^0 - \varepsilon_{Zn}^0$$

forța electromotoare standard. Cu această notație, relația anterioară se scrie:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{2F} \cdot \ln \frac{c_{Cu^{2+}}}{c_{Zn^{2+}}}$$

Forța electromotoare a unei pile se poate determina și pe cale termodinamică. Considerăm procesul de echilibru general:



pentru care variația de entalpie liberă este dată de **izoterma lui Van't Hoff**.

$$-\Delta G = -\Delta G^0 + R \cdot T \cdot \ln \frac{[P_1]^{v_1'} \cdot [P_2]^{v_2'} \cdot \dots \cdot [P_m]^{v_m'}}{[R_1]^{v_1} \cdot [R_2]^{v_2} \cdot \dots \cdot [R_q]^{v_q}}$$

Știind că:

$$\Delta G = W_{chimic} = -W_{electric}$$

(după cum s-a arătat la calculul potențialului de electrod), putem scrie:

$$\Delta G = -Z \cdot E \cdot F$$

Din aceste două relații de calculare a variației de entalpie liberă, rezultă:

$$E = -\frac{\Delta G^0}{Z \cdot F} + \frac{R \cdot T}{Z \cdot F} \cdot \ln \frac{[P_1]^{v_1'} \cdot [P_2]^{v_2'} \cdot \dots \cdot [P_m]^{v_m'}}{[R_1]^{v_1} \cdot [R_2]^{v_2} \cdot \dots \cdot [R_q]^{v_q}}$$

Notând cu:

$$E^0 = -\frac{\Delta G^0}{Z \cdot F}$$

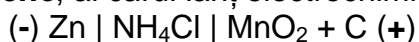
forța electromotoare standard, se poate scrie relația de calcul pentru forța electromotoare generată de echilibrul chimic considerat:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{[P_1]^{v_1'} \cdot [P_2]^{v_2'} \cdot \dots \cdot [P_m]^{v_m'}}{[R_1]^{v_1} \cdot [R_2]^{v_2} \cdot \dots \cdot [R_q]^{v_q}}$$

## D.2. Tipuri de pile electrice

### 1. Pile electrice primare

Pilele primare sunt acele sisteme în care substanțele care au dat naștere curentului electric nu mai pot fi regenerate. Un astfel de exemplu îl constituie **elementul Le-clanché**, al cărui lanț electrochimic se poate scrie simplificat astfel:



### 2. Pile electrice secundare

Pilele electrice secundare sunt sisteme în care substanțele care au generat apariția curentului electric pot fi regenerate printr-un proces invers, de electroliză. Din această categorie fac parte:

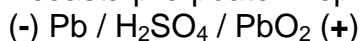
- acumulatorii alcalini;
- acumulatorii cu plăci de plumb.

Acumulatorii cu plăci de plumb sunt formate din site de plumb Pb în ochiurile cărora se introduce:

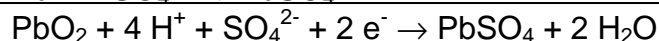
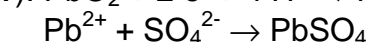
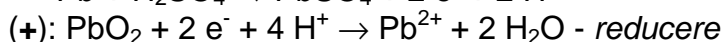
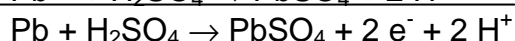
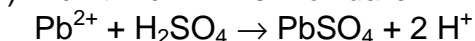
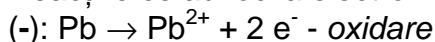
- plumb spongios Pb – la polul negativ;
- dioxid de plumb – la polul pozitiv.

Electrolitul îl constituie o soluție de acid sulfuric  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a cărei densitate variază între  $1,080 \div 1,300 \text{ g/cm}^3$ .

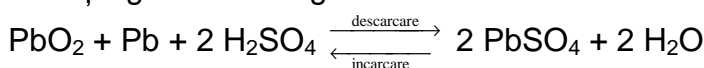
Această pilă poate fi reprezentată simplificat prin următorul lanț electrochimic:



Reacțiile ce au loc la electrozii acestei pile sunt:



Reacția globală care generează curent electric este:



### 3. Pile electrice neconvenționale

Aceste sisteme nu folosesc ca solvent pentru electrolit apă, ci un solvent organic. Aceasta face posibilă confecționarea anodului dintr-un metal puternic reducător, asociat cu o sare a unui metal tranzițional. Se realizează așa densități de energie electrică mult superioare celor obținute la pilele ce folosesc ca solvent apă.

## E. Electroliza

### E.1. Legile electrolizei

**Electroliza** este un proces electrochimic cu numeroase aplicații industriale. Acest proces este fenomenul invers reacțiilor de obținere a energiei electrice. *Electroliza constă în dirijarea ionilor dintr-o soluție de electrolit către electrozii de semn contrar la aplicarea unui câmp electric exterior și descărcarea acestora la electrozi, cu formarea de specii chimice noi.*

**Legile** care guvernează **electroliza** sunt:

1) „Cantitatea de substanță formată la electrozi este direct proporțională cu cantitatea de electricitate trecută prin soluție”:

$$m = K \cdot Q = K \cdot I \cdot t$$

în care:  $m$  – masa de substanță formată (depusă sau degajată) la electrozi;

$Q$  – sarcina electrică trecută prin soluția de electrolit;

$I$  – intensitatea curentului electric ce străbate soluția de electrolit;

$t$  – durata electrolizei;

$K$  – echivalentul electrochimic (caracteristic pentru fiecare reacție ce are loc la electrozi, adică pentru fiecare substanță).

2) „Echivalentul electrochimic este proporțional cu echivalentul chimic”:

$$K = \frac{E}{F} = \frac{1}{F} \cdot \frac{M}{n}$$

unde:  $E$  – echivalentul chimic al speciei formate la electrod;

$M$  – masa molară sau atomică a speciei chimice ce ia naștere la electrod;

$n$  – numărul de electroni schimbați la electrod;

$F = 96487 \text{ C} \approx 96500 \text{ C}$  – **numărul lui Faraday** (sarcina electrică necesară pentru ca la electrod să se formeze un echivalent-gram de substanță).

## E.2. Factorii care influențează electroliza

Electroliza este un proces chimic care are loc într-o soluție de electrolit. Ca urmare, în sistemul respectiv apare o pilă electrică, a cărei forță electromotoare se calculează folosind relația lui Nernst:

$$E = E^0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln c$$

în care:  $c$  – concentrația electrolitului.

Ca urmare, pentru a avea loc procesul de electroliză și nu procesul invers, de generare a curentului electric, este necesară aplicarea, din exterior, a unei diferențe de potențial superioare forței electromotoare a pilei.

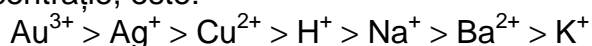
Creșterea **temperaturii** va determina, așa cum se poate vedea, o creștere a forței electromotoare a pilei. Ca urmare, *la creșterea temperaturii este necesară aplicarea unei tensiuni exterioare superioare pentru a învinge forța electromotoare datorată pilei create în sistem, pentru ca procesul de electroliză să aibă loc.*

O mărime ce determină foarte mult potențialul este **concentrația**. În timpul electrolizei, concentrația ionilor care se oxidează sau se reduc în imediata vecinătate a electrozilor tinde către zero, ceea ce face ca forța electromotoare a pilei să tindă la infinit. *Pentru a evita fenomenul de **supratensiune**, care apare în acest caz, se recomandă permanenta agitare a soluției.*

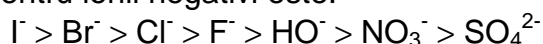
Atunci când într-o baie electrolitică există mai mulți ioni (de exemplu:  $F^-$ ,  $AlO_3^{3-}$ ,  $O^{2-}$ ,  $K^+$ ,  $Na^+$ ,  $Ca^{2+}$ ,  $Al^{3+}$ , etc.), în funcție de potențialele normale de electrod și de concentrațiile fiecărui ion în parte, se poate calcula anticipat (prevedea) ordinea creșterii potențialului de electrod, respectiv ordinea descărcării ionilor la electrozi:

$$E_i = E_i^0 + \frac{R \cdot T}{n_i \cdot F} \cdot \ln c_i$$

Ordinea de descărcare a ionilor pozitivi, în condițiile în care aceștia au aceeași concentrație, este:



iar pentru ionii negativi este:





### E.3. Aplicații ale electrolizei

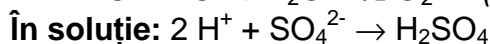
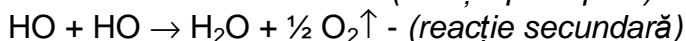
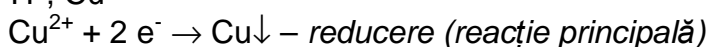
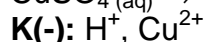
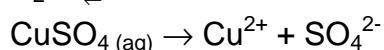
#### 1. Galvanotehnica

**Galvanotehnica** cuprinde totalitatea operațiilor ce au drept scop principal depunerea electrolitică a unui strat metalic pe un alt metal, în scop de protecție (**galvanostegia**), sau pe un material izolant (**galvanoplastia**).

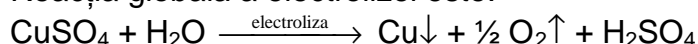
#### 2. Electrodepunerea metalelor (electrocristalizarea) din soluții apoase

Această metodă constituie baza preparării metalelor prin **metoda hidrometalurgică**. Astfel se obțin metale ca: aluminiul Al, cuprul, Cu, zincul Zn, nichelul Ni, argintul Ag etc.

De exemplu, la electroliza soluției de sulfat de cupru  $\text{CuSO}_4$ , procesele care au loc sunt:

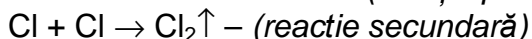
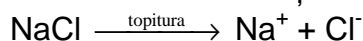


Reacția globală a electrolizei este:

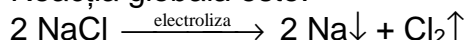


#### 3. Electroliza în topitură

Procedeul este utilizat pentru obținerea unor metale care nu pot fi preparate prin reducerea oxizilor lor cu cărbune. Metoda este foarte folosită la obținerea metalelor alcaline și alcalino-pământoase, prin electroliza halogenurilor topite. Un exemplu îl constituie obținerea sodiului prin electroliza clorurii de sodiu NaCl topite. Reacțiile care au loc în această situație sunt:



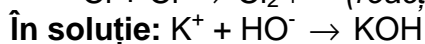
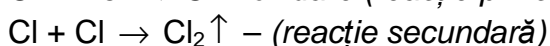
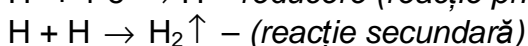
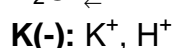
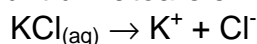
Reacția globală este:



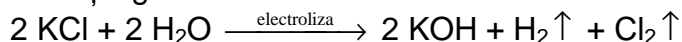
#### 4. Obținerea substanțelor compuse prin electroliză

În prezent, cea mai mare cantitate de hidroxid de sodiu NaOH și hidroxid de potasiu KOH se obține prin electroliza soluțiilor concentrate de sare gemă (clorură de sodiu NaCl) și silvină (clorură de potasiu KCl).

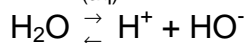
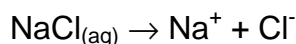
De exemplu, la electroliza soluției de clorură de potasiu KCl, procesele care au loc sunt următoarele:



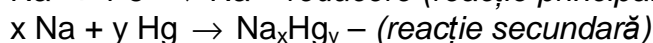
Reacția globală este:



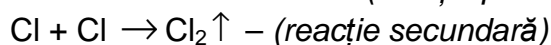
În cazul electrolizei soluției de clorură de sodiu NaCl, foarte utilizat este *procedul cu catod de mercur*. În acest caz, datorită supratensiunii ce apare la catod, ionul care se descarcă primul nu este ionul de hidrogen  $\text{H}^+$ , cum ar fi de așteptat conform potențialelor normale de electrod, ci ionul de sodiu  $\text{Na}^+$ . Reacțiile care au loc în acest caz sunt:



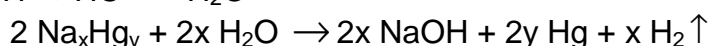
**K(-) – Hg:**  $\text{Na}^+, \text{H}^+$



**A(+):**  $\text{Cl}^-, \text{HO}^-$

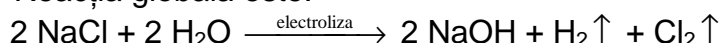


**În soluție:**  $\text{H}^+ + \text{HO}^- \rightarrow \text{H}_2\text{O}$



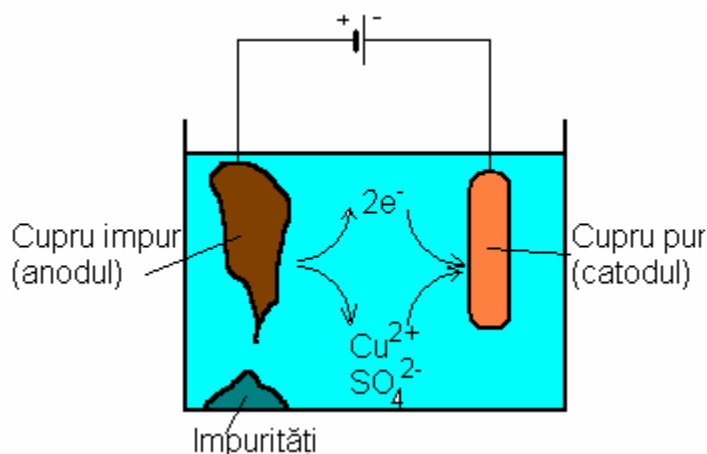
Mercurul rezultat se recirculă în instalație.

Reacția globală este:



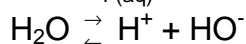
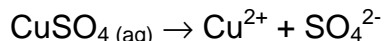
### 5. Purificarea metalelor prin electroliză

Metoda este folosită pe larg la rafinarea cuprului. Pentru aceasta se folosește o instalație de electroliză al cărei anod este confecționat din cupru impur (ce urmează a fi purificat), catodul fiind realizat din cupru pur (deja rafinat electrolitic). Ca electrolit se folosește soluția unei sări de cupru (de regulă sulfat de cupru  $\text{CuSO}_4$ ).

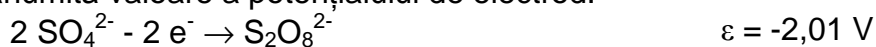


**Fig. 8. Rafinarea cuprului**

Procesele care au loc în soluție sunt:



La anod poate avea loc unul din următoarele procese, fiecare fiind caracterizat de o anumită valoare a potențialului de electrod:



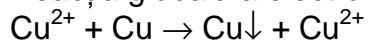
Întrucât ultimul proces este caracterizat de cea mai mică valoare absolută a po-

tențialului de electrod, acesta este procesul care are loc la anod. Ca urmare, reacțiile ce au loc la electrozi sunt:

**K(-):**  $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}\downarrow$  – *reducere (reacție principală)*

**A(+):**  $\text{Cu} - 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^{2+}$  – *oxidare (reacție principală)*

Reacția globală a electrolizei la rafinarea cuprului este:



Prin urmare, procesul global de electroliză la rafinarea cuprului constă în trecerea cuprului de pe anod în soluție (în „dizolvarea” cuprului), urmată de redepunerea lui pe catod, concentrația soluției de sulfat de cupru rămânând constantă. Din acest motiv, procedeul se mai numește și **metoda de rafinare cu anod solubil**.

Întregul proces se rezumă, deci, la deplasarea cuprului de pe un electrod pe altul, cu „consumarea” anodului, depunerea cuprului pe catod având loc cu îndepărtarea impurităților, care rămân în soluție sau se depun la fundul vasului de electroliză. Se obține astfel cupru de puritate 99,99%.